第27卷　第6期　　腐蚀科学与防护技术　　Vol.27　No.6
2015年11月　　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　　Nov.　2015

低合金耐蚀钢筋锈蚀研究现状及存在的问题分析

艾志勇　孙　伟　蒋金洋

东南大学材料科学与工程学院 江苏省土木工程材料重点实验室 南京 211189

摘要: 评述了近年来国内外有关低合金耐蚀钢筋锈蚀问题研究发展状况,从钝化行为、腐蚀行为角度综述了耐蚀钢筋耐蚀性评估研究成果,归纳了耐蚀钢筋可能存在的耐蚀机理,从腐蚀诱发、腐蚀扩展角度综述了耐蚀钢筋混凝土结构服役寿命预测研究结果,指出了耐蚀钢筋混凝土结构服役寿命预测模型研究自身特征及可循理论基础。分析了耐蚀钢筋耐蚀性评估及其混凝土结构寿命预测研究所存在的问题,并对耐蚀钢筋锈蚀研究发展趋势和前景提出了展望。

关键词: 混凝土耐久性　钢筋锈蚀　低合金耐蚀钢筋　寿命预测模型

中图分类号: TQ172.1　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2015)06-0525-12

Recent Status of Research on Corrosion of Low Alloy Corrosion Resistant Steel and Analysis on Existing Eroblems

AI Zhiyong, SUN Wei, JIANG Jinyang

Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract: The recent status of research on the corrosion of low-alloy corrosion resistant steel was reviewed with an emphasis on its corrosion performance and passivation behavior, thereafter some relevant corrosion mechanisms were summed up. Then, the research concerning modeling for prediction of the service life for the corrosion resistant steel reinforced concrete structures and the related theoretical basis were introduced in terms of corrosion initiation and corrosion propagation, as well as the unique characteristics of the corrosion resistant steel. Finally, several existing issues about corrosion assessment and life time prediction of the corrosion resistant steel reinforced concrete structures are discussed, and the future trends of investigation in the field were also prospected.

Key words: concrete durability, reinforcing steel corrosion, low-alloy corrosion resistant steel, service life prediction model

1 前言

钢筋锈蚀被认为是导致混凝土结构提前破坏而达不到预期耐久性的首要原因,Metha[1]提出的混凝土破坏原因按重要性递降顺序排列是:钢筋锈蚀、寒冷气候下的冻害、侵蚀环境下的物理化学作用。迄今为止,已有多种技术方法用于解决钢筋锈蚀问题以延长钢筋混凝土结构服役寿命,包括提高混凝土

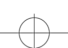
定稿日期: 2015-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278098) 和江苏省重点科技成果转化专项 (85120000220) 资助

作者简介: 艾志勇,男,1987年生,博士生

通讯作者: 孙伟,E-mail:sunwei@seu.edu.cn,研究方向为合金耐蚀钢筋耐蚀性,力学与环境多因素耦合作用下钢筋混凝土耐久性和寿命预测

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.407



密实性、添加钢筋阻锈剂、阴极保护、钢筋环氧涂层或镀膜、混凝土表面涂层防护、电化学除盐、电化学再碱等[2-6]。但以上各种方法均存在自身诸多弊病，或效用有限，或成本高昂，或治标不治本，不一而足，并不能切实良好地解决钢筋锈蚀问题。事实上，钢筋锈蚀发生，钢筋基体自身的抗腐蚀性不足是“内因”，侵蚀物质作用及各种因素影响是“外因”。以往提出的众多钢筋锈蚀防护方法均是基于钢筋 (普通低碳钢筋) 外围入手，但不触动钢筋基体自身，因此不能从根本上延缓钢筋腐蚀进程。考虑钢筋锈蚀的“内因”，从钢筋自身入手，通过系列技术手段改变钢筋基体的组成、结构，研制普通低碳钢筋替代材料，是有效解决钢筋锈蚀问题的根本方法。欧美一些发达国家为了使一些关系国计民生的重大过程使用寿命达到百年设计要求，考虑到某些合金元素可改善钢组分和结构，提高钢的耐蚀性能，通过钢筋添加Cr，Ni及Cu等合金元素，开发使用了不锈钢钢筋[7]。与普通低碳钢筋相比，不锈钢钢筋不仅具有异常卓越的耐腐蚀性，还具有高强度、高塑性、优良的高温耐火性、低温韧性以及良好的耐疲劳性，但不锈钢钢筋耐蚀合金元素含量高 (Cr含量12%以上，Cr、Ni总含量20%左右)，生产成本高昂，从经济角度考虑，难以大量推广应用[8]。为既保证钢筋耐蚀性且又明显降低成本，国内外近几年开发了低含量合金元素的耐蚀钢筋。

MMFX钢铁公司于1998年首先开发了一种Cr含量约为9%的低合金耐蚀钢筋，命名为MMFX。MMFX钢筋经过组成、结构的不断调整优化，力学性能和耐蚀性能得到逐渐提升，现在已形成MMFX-2系列低合金耐蚀钢筋 (MMFX一般指MMFX-2)。据报道[9,10]，MMFX耐蚀钢筋具有与普通低碳钢筋不同的微观结构，在金相组成上包含板条马氏体和板条马氏体之间的片状奥氏体，不含渗碳体[10]。由于耐蚀钢筋几乎不含作为阴极相存在的渗碳体，其腐蚀微原电池形成大幅减少，使钢筋难以发生宏观均匀腐蚀，因而其耐蚀性几倍优于普通低碳钢筋。另外，耐蚀钢筋在强度与韧性方面较优于普通低碳钢筋，同时该钢筋因Cr和Ni等耐蚀合金元素含量明显降低 (如表1所示)，生产成本得到一控制。

低合金耐蚀钢筋的推出，引起许多研究人员的关注。国内外研究者纷纷开展了耐蚀钢筋锈蚀过程行为特性的试验探索研究。本文从耐蚀钢筋钝化行为、腐蚀行为及耐蚀钢筋混凝土结构寿命预测3个方面，综述了目前耐蚀钢筋耐蚀性评估研究取得的成果，分析了其中有待深究完善的问题，并对耐蚀钢筋锈蚀研究发展趋势和前景提出了展望。

2 耐蚀钢筋耐蚀性评价

2.1 耐蚀钢筋钝化行为

当环境溶液pH值大于10[11]时，普通低碳钢筋表面会生成一层厚度约10 nm的钝化膜保护钢筋免受腐蚀。该钝化膜为双层结构，内层以氧化不充分的混合氧化物Fe_3O_4为主，外层为氧化程度较高的γ-Fe_2O_3，如图1a所示[12]。高Cr含量不锈钢钢筋表面钝化后可形成富Cr双层钝化膜：Cr氧化物内层和铁氧化物外层，如图1b所示[13]，这已被大量研究所证实[13-15]。

有研究表明Cr含量相对较低的耐蚀钢筋也可能形成含Cr双层结构钝化膜，Mancio等[16]对比研究

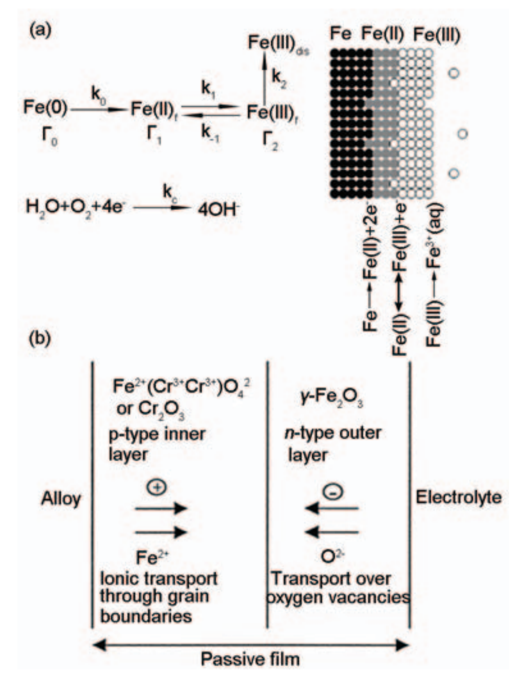


图1 普通低碳钢筋和不锈钢钢筋钝化膜组成结构[12,13]

Fig.1 Structures of the passive films of ordinary carbon steel[12] (a) and stainless steel[13] (b) exposed to alkaline media

表1 MMFX钢筋与普通低碳钢筋成分对比

Table 1 Chemical compositions of MMFX and ordinary carbon steel

(mass fraction / %)

	Fe	C	Si	Mn	P	S	V	Cr	Cu	Ni	Mo
LC	Bal.	0.22	0.53	1.44	0.025	0.022	0.038	---	---	---	---
MMFX	Bal.	0.07	0.14	0.45	0.010	0.012	0.018	9.980	0.08	0.090	0.009

了含9%Cr耐蚀钢筋与普通低碳钢筋在混凝土碱性环境下的钝化与破钝过程，表面增强拉曼光谱分析结果发现耐蚀钢筋钝化膜内层含有$Cr(OH)_3$，外层主要为Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3、α-FeOOH。$Cr(OH)_3$作为耐蚀钢筋钝化膜不同于普通低碳钢筋钝化膜的关键成分，能明显延缓耐蚀钢筋的破钝时间，提高其锈蚀临界Cl^-，具有更强保护钢筋基体的能力，使得耐蚀钢筋极化电阻在环境pH值降低 (pH值从13降到11) 时并无明显变化。Mohamed[17]考察比较了低pH (pH=8.5) 模拟混凝土孔溶液中MMFX耐蚀钢筋和普通低碳钢筋在不同Cl^-浓度下的耐蚀性，发现不管Cl^-浓度多大，普通低碳钢筋都发生活化腐蚀 ($I_{corr}>>$ 0.1 μA/cm^2)，随着Cl^-浓度增加，在未达到锈蚀临界Cl^-浓度前，耐蚀钢筋腐蚀电流密度呈现微弱增大，直到达到锈蚀临界Cl^-浓度后耐蚀钢筋腐蚀电流密度才迅速增大，表明耐蚀钢筋中Cr的存在扩大了其钝化区域，使得耐蚀钢筋在较低pH值下仍可保持钝化而不发生严重腐蚀。后来，Mohamed等[18]又进一步利用电化学阻抗、循环极化法考察比较了新鲜和碳化 (pH=8.5) 模拟混凝土孔溶液中MMFX耐蚀钢筋和普通低碳钢筋在不同Cl^-浓度下钝化膜的稳定性，试验发现，在新鲜模拟混凝土孔溶液中，随着Cl^-浓度增加，耐蚀钢筋和普通低碳钢筋的钝化膜电容均增大，但耐蚀钢筋钝化膜电容随Cl^-浓度增加的增大速率不及普通低碳钢筋的1/10。当Cl^-浓度超过锈蚀临界Cl^-浓度后一定范围内，随着回扫电位降低，耐蚀钢筋循环极化曲线出现封闭环线，表明在强碱性环境中即使受较高浓度Cl^-侵蚀时，耐蚀钢筋仍可逐渐恢复钝化。在碳化模拟混凝土孔溶液中，不管Cl^-浓度多大，普通低碳钢筋阻抗谱低频容抗弧趋于消失，表明其钝化膜趋于完全破坏；而耐蚀钢筋钝化膜电容在Cl^-浓度达到其锈蚀临界值后，才明显下降，说明其钝化膜开始破坏；耐蚀钢筋破钝后随着回扫电位降低，未出现封闭极化环线，表明耐蚀钢筋在高浓度氯盐侵蚀下由于OH^-缺乏，钝化膜破坏后不可恢复。也有研究表明耐蚀钢筋因Cr含量较低，不能形成较普通低碳钢筋耐蚀性更为优越的钝化膜。Sung等[19]研究了不同Cr含量 (0%，5%，9%和16%) 合金钢筋在含不同氯盐浓度的模拟混凝土孔溶液中的耐蚀性，发现低合金耐蚀钢筋相比普通低碳钢筋并无更优越的钝化效果，其点蚀电位相比普通低碳钢筋不见明显提高。这可能与Cr含量有关，即当钢筋中的Cr含量低于某一值时，钢筋表面无法形成富Cr钝化膜。

至今国内外对耐蚀钢筋钝化行为及效果展开的研究不多，得到的结论也不统一。事实上，除了pH值和Cl^-浓度等因素，钢筋钝化效果很大程度上受钝化时间影响。OH^-促进维持钢筋钝化，Cl^-破坏钢筋钝化，钢筋的钝化和破钝是这两方面竞争作用的结果[20]，因此不同时间内钢筋钝化和破钝程度不同。另外在纯碱性环境中，钝化膜的形成与溶解作为互逆过程是同时进行的：一方面，钝化膜在钝化膜/基体界面处向基体一侧生长，另一方面，在钝化膜/溶液界面处存在钝化膜的溶解，当钝化膜的溶解与生长速率达到动态平衡时，钝化膜达到稳定状态且膜层厚度一定[21]。一般在未碳化、无氯盐污染的模拟混凝土孔溶液和砂浆中，室温下普通低碳钢筋形成完全稳定钝化膜所需时间至少分别为3和7 d[22,23]。低合金耐蚀钢筋的钝化行为有自身特殊性，伴随Fe和Cr的溶解过程，其充分钝化时间或许与普通低碳钢筋不同。然而，目前未见任何关于不同钝化时间下耐蚀钢筋钝化效果表征及评估的研究，不同钝化时间下耐蚀钢筋钝化膜组成、结构及电化学性能的变化过程有待探明。

2.2 耐蚀钢筋锈蚀临界Cl^-浓度及腐蚀行为

许多学者研究了耐蚀钢筋在模拟混凝土孔溶液及砂浆中不同腐蚀阶段腐蚀行为，他们得出的结论表明尤其是耐蚀钢筋锈蚀临界Cl^-浓度测试结果，差别甚大甚至互相矛盾。

Hurley[24]以饱和$Ca(OH)_2$溶液模拟混凝土碱性环境，以动电位极化、恒电位极化法研究MMFX耐蚀钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀行为，发现耐蚀钢筋腐蚀的临界Cl^-/OH^-在0.1到4.9之间变化 (测试结果取决于测试方法、钢筋表面状态和氯盐侵蚀方式、预先钝化时间)。相同测试条件下，耐蚀钢筋锈蚀的临界Cl^-/OH^-为普通低碳钢筋的2~10倍。Trejo等[25]使用线性极化法研究不同氯盐浓度下MMFX耐蚀钢筋的破钝过程，以极化电阻变化监测钢筋锈蚀临界状态，实验结果表明，在模拟混凝土孔溶液中耐蚀钢筋锈蚀临界Cl^-/OH^-值为普通低碳钢筋9倍。Mohamed等[17]利用动电位极化法、线性极化法考察在含不同Cl^-浓度的饱和$Ca(OH)_2$模拟混凝土孔溶液中MMFX耐蚀钢筋和普通低碳钢筋腐蚀电位、极化电阻及腐蚀电流的变化，测定钢筋锈蚀的临界Cl^-/OH^-比，结果发现，耐蚀钢筋锈蚀的临界Cl^-/OH^-处于0.63~3.16之间，为普通低碳钢筋的2~10倍 (普通低碳钢筋锈蚀的临界Cl^-/OH^-大约为0.32)。并且即使Cl^-浓度达到腐蚀临界浓度后，耐蚀钢筋的锈蚀速率大幅低于普通低碳钢筋，表明即使耐蚀钢筋受Cl^-盐侵蚀脱钝，也不会发生严重锈蚀。Sagüés

等[26]研究了9%Cr耐蚀钢筋、22%Cr不锈钢钢筋和普通低碳钢筋钝化后的阴极极化行为，结果发现，相同极化电位下，含Cr耐蚀钢筋的阴极还原反应速率明显低于普通低碳钢筋，并且Cr含量越高，阴极还原反应速率越低，以Mott-Schottky analysis方法测试钢筋钝化膜导电性能，发现合金钢筋钝化膜表观施主密度明显低于普通低碳钢筋，且Cr含量越高，钝化膜表观施主密度越低。参考已有文献一致提出的不锈钢钢筋富Cr钝化膜作用机制研究结果，Sagüés推测其中原因是，耐蚀钢筋合金元素Cr改变了其钝化膜双层结构的半导体特性：耐蚀钢筋表面钝化膜可形成Cr氧化物作为p型氧化物的内层和铁氧化物作为n型氧化物的外层。Cr含量越高，钝化膜半导体p型氧化物层越厚，使得阴极去极化速率降低。Singh等[27]研究比较了模拟混凝土孔溶液中含微量Cr与Cu的低合金钢筋及普通低碳钢筋长期腐蚀行为，发现该低合金钢筋的耐氯盐点蚀能力与普通低碳钢筋相当，但腐蚀后期其耐蚀性表现出高于普通低碳钢筋2~3倍。钢筋表面成分分析发现，腐蚀后期，钢筋的锈层出现分层现象：低合金钢筋的锈层主要包含粘结力强、稳定致密的γ-Fe_2O_3与α-FeOOH，而普通低碳钢筋的锈层则以稳定性较差、疏松多孔的γ-FeOOH为主。低合金钢筋表面致密的腐蚀产物阻碍其腐蚀后期腐蚀反应的物质传输，可更好保护钢筋基体。施锦杰[28]考察比较了模拟混凝土孔溶液中不同浓度氯盐下普通低碳钢筋与低合金耐蚀钢筋腐蚀行为，研究表明高浓度氯盐 (1.0 mol/L) 的长期侵蚀作用下，低合金耐蚀钢筋腐蚀速率明显低于普通低碳钢筋。钢筋横截面锈层微观形貌 (如图2所示) 观察发现：普通低碳钢筋腐蚀产物疏松，存在明显缝隙；低合金耐蚀钢筋锈蚀产物出现分层现象，即外层疏松稍薄，裂缝较多，内层致密较厚，未见明显裂缝。钢筋锈层成分线扫描分析发现，在低合金耐蚀钢筋内锈层区域，出现Cr富集现象，明显高于钢筋基体的Cr含量，而外锈层区域基本不含Cr。因此得出结论，低合金耐蚀钢筋具有较高耐蚀性的一个重要原因是其Cr在内锈层中富集，形成了致密稳定的内锈层，致密且粘附性强的内锈层不仅抑制腐蚀后期钢筋腐蚀速率上升，而且阻滞氯离子进一步侵蚀钢筋基体，含Cr的致密内锈层对低合金耐蚀钢筋腐蚀后期的耐蚀性起到了主导作用。Gong等[29]通过宏电池和现场测试方法研究了MMFX耐蚀钢筋、环氧涂层钢筋和普通低碳钢筋在模拟混凝土孔溶液及砂浆中不同浓度Cl^-侵蚀下的的腐蚀行为。实验发现，在模拟混凝土孔溶液中，相比普通低碳钢筋，耐蚀钢筋表现出明显的高耐蚀性，其腐蚀速率介于普通低碳钢筋的1/3~1/2，而环氧涂层钢筋耐蚀性更为优越，其腐蚀速率介于普通低碳钢筋的5%~25%。对于受不同浓度NaCl溶液干湿循环 (每周完成一次循环) 的砂浆中，在高浓度氯盐 (15%NaCl) 侵蚀下，经历40次循环后，耐蚀钢筋腐腐蚀速率虽低于普通低碳钢筋两倍，但腐蚀达到严重级别，而环氧涂层钢筋腐蚀程度仍表现轻微，因此当相比环氧涂层钢筋，耐蚀钢筋并不降低多少成本，无辅助防蚀保护系统时，耐蚀钢筋也不宜代替环氧涂层钢筋使用。文献[30]论证了该结果，即耐蚀钢筋在经济成本及耐蚀性能上并不比环氧涂层钢筋优越。

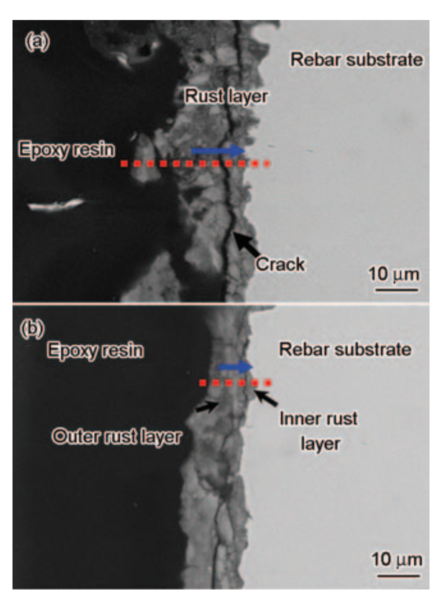


图2 钢筋横截面锈层微观形貌

Fig.2 SEM images for cross-section morphology of the rust layer of ordinary carbon steel (a) and corrosion resistant steel (b)

不同研究人员对耐蚀钢筋腐蚀行为研究结果之所以差异较大，主要有两方面原因。一是试验方法制度不同，一般考察氯盐侵蚀下钢筋的破钝及腐蚀行为，氯盐引入有保持浓度恒定和逐级增大浓度两种方式。一般对于相同钢筋，相同测试条件下，保持氯盐浓度恒定所测锈蚀临界Cl^-浓度总是明显低于逐级增大氯盐浓度所测值，因为在达到钢筋锈蚀临界Cl^-浓度前，钢筋有更多钝化时间，使得其破钝的Cl^-阈值提高[31]。事实上，考虑到混凝土中钢筋表面的氯离子含量并非一个定值，而会随时间不断增加，因此，逐级添加氯盐更符合工程实际情况[32]。另一个重要的原因是所用测试方法不同，对于相同钢筋，使用不同测试方法，往往所测钢筋锈蚀临界Cl^-浓度有差异。

尽管钢筋腐蚀行为研究有多种电化学方法，但

未必都对耐蚀钢筋适用。因为耐蚀钢筋腐蚀以点蚀为主，点蚀发生时，钢筋表面绝大部分区域仍保持钝态，阴极面积远远大于阳极面积，阳极面积只是整个电极面积的极小一部分；而普通低碳钢筋破钝发生腐蚀时，较大部分面积钝化膜被破坏，阳极区域面积占相当比例。研究普通低碳钢筋腐蚀行为的传统测试方法必须基于较大的腐蚀阳极面积才有效 (线性极化、动电位极化、自然电位法)，用以监测耐蚀钢筋“大阴极小阳极”的破钝状态测试耐蚀钢筋锈蚀临界 Cl^- 浓度或许并不准确。要得到耐蚀钢筋锈蚀临界 Cl^- 浓度确切值或置信区间尽可能小的范围值，必须采用适合耐蚀钢筋特殊腐蚀形态的测试方法。Hurley 等[31]指出恒电位极化法即使钢筋点蚀时腐蚀电流密度很小也可测定钢筋腐蚀状态，用于耐蚀钢筋和不锈钢钢筋破钝过程监测相对较为有效。近几年，国内外探索使用电磁通量测试方法监测钢筋腐蚀状态[33,34]，电磁通量测试方法原理是：外加磁场使钢筋磁化，当外加磁场达到一定强度时，钢筋将发生“磁饱和”。钢筋破钝时，腐蚀电流瞬时增大，使得钢筋磁通量突然变化，用相应的探测器可测量磁场扰动引起的电信号改变,如果施加外加磁场的设备和探测磁场改变的传感器能沿着钢筋长度方向移动，就可以记录到连续的信号，可得到钢筋存在缺陷的位置和缺陷的程度。电磁通量测试方法根据电磁统一性原理，通过磁场变化监测钢筋腐蚀电流变化，抓住了钢筋破钝行为的本质，理论上可更好反映钢筋腐蚀状态。尽管电磁通量测试方法目前尚未形成成熟可行的操作技术，用电磁通量测试方法监测耐蚀钢筋破钝过程，将是今后的理想选择。

2.3 氧化皮对耐蚀钢筋耐蚀性的影响

实验研究中，为降低试验结果的离散性，一般去除钢筋表面氧化皮。实际工程中，基于成本考虑，普通低碳钢筋的氧化皮一般保留。因为普通低碳钢筋不存在表面钝化膜合金元素的缺失现象，保留氧化皮不明显影响钢筋耐蚀性[35,36]；而不锈钢钢筋的氧化皮必须去除，因为不锈钢钢筋的氧化皮高温形成时大量吸收合金元素 Cr，使得钢筋基体表面 Cr 严重缺失，不锈钢钢筋钝化应有效果消失，其高耐蚀性无从发挥[37,38]。有研究[31]表明，去除氧化皮时，不锈钢钢筋耐蚀性非常显著，保守临界 Cl^-/OH^- 值达到普通低碳钢筋 40 倍以上；当保留氧化皮时，不锈钢钢筋耐蚀性几乎和普通低碳钢筋相当。因此，为了促进不锈钢钢筋钝化时 Cr 氧化物层形成，充分发挥其耐蚀效果，最终投入使用的不锈钢钢筋产品必须通过酸洗去除表面高温处理形成的氧化皮[39]。

氧化皮对钢筋耐蚀性的影响主要体现在两个方面：(1) 钝化行为，氧化皮对钢筋钝化效果的影响；(2) 腐蚀行为，包括腐蚀诱导期氧化皮对钢筋锈蚀临界 Cl^- 浓度的影响和腐蚀扩展期氧化皮对钢筋腐蚀速率演化的影响。对于普通低碳钢筋，许多研究[40,41]认为氧化皮存在减弱了钢筋钝化效果，明显降低了钢筋的氯离子临界值。Pillai 等[42]测试了几种不同类型的含氧化皮钢筋锈蚀临界 Cl^- 浓度，发现氧化皮对钢筋锈蚀 Cl^- 临界值的影响主要取决于氧化皮的致密性、粘附性与均匀性等特征，致密连续的氧化皮反而一定幅度增加钢筋锈蚀的 Cl^- 临界值。关于氧化皮对钢筋腐蚀速率的影响比较复杂，不能一概而论，同样也与氧化皮自身状况有关。Li 等[23]研究表明，破钝后无氧化皮钢筋的腐蚀速率一定幅度高于含氧化皮钢筋。Ghods 等[43]研究发现，普通低碳钢筋基体与氧化皮间存在较多缝隙，且氧化皮内部也有很多裂纹，这便于 Cl^- 与 O_2 的传输，从而导致缝隙腐蚀与点蚀的发生，增大钢筋腐蚀速率。然而，Dong 等[44]及 Zhou 等[45]均研究发现，致密均匀的氧化皮能一定程度上延缓钢筋腐蚀的发生，但不能长期抑制其发展。Poursaee 等研究[22]也发现无氧化皮钢筋的腐蚀速率要明显低于含氧化皮钢筋，Manera 等[46]也得到类似研究结果。

有关氧化皮对耐蚀钢筋耐蚀性的影响研究也可分为以上两个方面。Moreno 等[9]研究发现氧化皮去除与否对低合金耐蚀钢筋的的影响不大，原因是低合金耐蚀钢筋中合金元素 Cr 含量很低，钢筋基体与氧化皮间不会出现明显的耐蚀合金元素 Cr 不平衡现象。施锦杰[28]考察比较了不含氯盐的模拟混凝土孔溶液中氧化皮对普通低碳钢筋与低合金耐蚀钢筋钝化行为的影响，研究表明氧化皮对普通低碳钢筋与低合金耐蚀钢筋耐蚀性的影响不尽相同。去除氧化皮时，钝化 7 d 后，耐蚀钢筋和普通低碳钢筋表面均能良好钝化；而保留氧化皮时，钝化 7 d 后，普通低碳钢筋低频容抗弧直径相比钝化前一定程度增大，耐蚀钢筋低频容抗弧直径相比钝化前微弱增大，说明保留氧化皮时低合金耐蚀钢筋并未明显钝化。推测其中原因，去除氧化皮后钢筋表面均匀，这更利于致密钝化膜的形成。相比而言，保留氧化皮时，模拟混凝土孔溶液直接与氧化皮接触，从而钢筋的钝化膜应是包裹在氧化皮外侧，氧化皮内部分布着大量缺陷，导致保留氧化皮钢筋表面很难形成具有耐蚀性的钝化膜。Hurley[24]研究比较了饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中 9%Cr 耐蚀钢筋和普通低碳钢筋去除与保留氧化皮时的耐腐蚀性，发现相同试验条件下，去除氧化

皮时两种钢筋锈蚀临界Cl^-浓度相比保留氧化皮时均有小幅提高，耐蚀钢筋耐蚀性受表面氧化皮的影响与普通低碳钢筋类似，推测其中原因，耐蚀钢筋Cr含量较低，氧化皮存在并不引起钢筋基体表面Cr大幅缺失，因而不明显阻碍耐蚀钢筋耐蚀效果发挥。Akhoondan等[10]通过循环极化法研究了混凝土中9%Cr耐蚀钢筋和普通低碳钢筋去除与保留氧化皮不同情况下各自阴极还原反应强度，实验结果表明，对于该两种钢筋，在相同极化电位下，去除氧化皮时阴极还原反应强度总是低于保留氧化皮时阴极还原反应强度。另外，去除和保留氧化皮时，相同极化电位下，耐蚀钢筋阴极还原反应强度均低于普通低碳钢筋数倍。推测其中原因，不论保留或去除氧化皮，Cr改变了耐蚀钢筋表面钝化膜界面电容等电化学特性，使得耐蚀钢筋阴极去极化速率降低，但对于其中的详细作用机制并未说明。施锦杰[28]利用电化学阻抗谱、循环极化法考察比较了不同氯盐浓度(0.05 mol/L逐渐添加到0.5 mol/L)的模拟混凝土孔溶液中氧化皮对普通低碳钢筋与低合金耐蚀钢筋腐蚀行为的影响，研究表明氧化皮对普通低碳钢筋与低合金耐蚀钢筋耐蚀性的影响不尽相同。在低浓度氯盐侵蚀下，不论普通低碳钢筋与低合金耐蚀钢筋，氧化皮均能一定程度延缓钢筋锈蚀；在高浓度氯盐作用下，氧化皮的存在加剧了普通低碳钢筋的腐蚀，但对于低合金耐蚀钢筋并非如此。随后通过钢筋锈层微观形貌观察及成分分析结果，推测保留氧化皮不明显影响低合金耐蚀钢筋耐蚀性的主要原因是：Cr在低合金耐蚀钢筋内锈层中富集，形成了致密稳定的内锈层，逐步填充了钢筋-氧化皮间的缝隙，并且内锈层的体积膨胀率相对较小，不足以胀破外层氧化皮。当内锈层逐渐形成后，内锈层取代氧化皮成为低合金耐蚀钢筋的有效保护屏障，阻滞氯离子进一步侵蚀钢筋基体。

综合以上研究结果，氧化皮对耐蚀钢筋耐蚀性的影响，目前的研究基本都是基于试验测试结果的总结描述，对于其中产生影响的作用机制，虽然个别研究者套用氧化皮对不锈钢钢筋钝化行为影响机理进行解释，但终究缺乏直接的科学事实证据。要清晰明确氧化皮对钢筋钝化行为的具体影响及其机制，必须深入考察钢筋去除氧化皮与保留氧化皮时，钢筋表面钝化膜在组成、结构及电学性能上有何变化，这一方面的研究有待深入。总体来说，由于低合金耐蚀钢筋Cr等耐蚀合金元素原本就很少，钢筋基体与氧化皮间不会出现明显的Cr不平衡现象。氧化皮对耐蚀钢筋耐蚀性的影响远比其对不锈钢钢筋小。保留氧化皮时，尽管耐蚀钢筋钝化效果稍微减弱，腐蚀临界Cl^-浓度有所降低；但在腐蚀后期，耐蚀钢筋中Cr等合金元素参与了腐蚀产物生成过程，使得钢筋腐蚀速率得到一定抑制。因此，总体上看，保留氧化皮并未明显降低耐蚀钢筋耐蚀性，实际工程中成型混凝土构件时耐蚀钢筋可以不必去除氧化皮而直接使用。

3 耐蚀钢筋耐蚀机理

研究人员利用不同研究方法从不同角度对耐蚀钢筋的耐蚀性能进行评价，提出了许多关于耐蚀钢筋耐蚀机理不同的解释。综和前面耐蚀钢筋钝化行为及腐蚀行为文献的研究结果，从钢筋钝化、破钝(腐蚀诱发)、腐蚀扩展3个阶段的行为特征进行分析，耐蚀钢筋可能的耐蚀机理概括为以下几点：

(1) 耐蚀钢筋钝化时其Cr参与了钝化过程，形成了含Cr氧化物 / 氢氧化物及铁氧化物 / 氢氧化物的双层结构钝化膜，该钝化膜相对普通低碳钢筋的铁氧化物 / 氢氧化物钝化膜更加稳定密实，可更好保护钢筋基体[16-18]。

(2) 具有很高的锈蚀临界Cl^-浓度，可抵御较高浓度氯盐侵蚀。耐蚀钢筋基本无渗碳体，使得腐蚀阴极相大幅消除，腐蚀微原电池难以形成，从而耐点蚀性成倍提高[8,9]。

(3) 耐蚀钢筋破钝后，锈蚀以点蚀为主，钢筋表面绝大部分区域仍保持钝态，腐蚀难以沿横向扩展，阴极面积远远大于阳极面积，阳极溶解反应局限于微小区域，大面积的宏观均匀腐蚀难以形成[8,9,24]。

(4) 含Cr钝化膜降低了耐蚀钢筋阴极还原反应速率。类比高Cr不锈钢钢筋钝化膜作用机制，推测其中原因，阴极完好钝化膜中Cr氧化物作为p型半导体，使得耐蚀钢筋钝化膜表观施主密度明显低于普通低碳钢筋，从而耐蚀钢筋阴极去极化速率降低，阳极溶解反应得以延缓[26]。

(5) 耐蚀钢筋中Cr等合金元素参与了腐蚀产物生成过程，在钢筋表面形成富Cr的致密稳定、粘附性好的内锈层，阻滞了钢筋锈蚀反应的物质传输同时作为一道屏障阻碍Cl^-侵蚀钢筋基体[27,28]。

以上只是耐蚀钢筋可能存在的耐蚀机理，其中许多观点往往是由试验测试结果分析推测得来，支撑耐蚀钢筋耐蚀性的特定物理构造及其引起的效应仍缺乏细致的表征。比如，耐蚀钢筋钝化时Cr元素参与了钝化过程，形成了Cr氧化物/氢氧化物的钝化膜内层，该钝化膜形成的动力学与热力学是什么？因钝化膜组成结构不同，耐蚀钢筋和普通低碳钢筋耐蚀性相差很大，主要体现在它们锈蚀临界Cl^-浓度

值的数倍差别，耐蚀钢筋表现出优越的维钝性能，耐蚀钢筋钝化膜富 Cr 内层在其维钝破钝过程中产生了什么作用？又如，耐蚀钢筋破钝腐蚀后含 Cr 钝化膜可降低耐蚀钢筋阴极去极化速率，除了类比不锈钢筋相似研究结果进行猜测解释，其中微观过程可否探明？再如，耐蚀钢筋腐蚀后期形成 Cr 内锈层，其确切的组成是什么？要清晰明确耐蚀钢筋耐蚀机理，必须深入研究探明这些问题，找到耐蚀钢筋腐蚀发生过程微观尺度上深层次的科学事实。

4 耐蚀钢筋腐蚀产物组成结构及力学性能

钢筋腐蚀产物力学性能影响混凝土保护层所受膨胀应力。耐蚀钢筋中掺入的 Cr，Mn 及 Ni 等合金元素是否会参与钢筋腐蚀过程，形成合金化腐蚀产物相比普通低碳钢筋，耐蚀钢筋腐蚀产物是否因其特殊组成具有不同的力学性能等问题，众多研究人员的研究结论并不完全一致。

施锦杰[28]通过钢筋锈层横截面进行微观形貌观察及选取特征区域进行线扫描元素分析发现，耐蚀钢筋锈蚀产物出现明显分层现象：内层紧密，外层疏松。从钢筋基体向外扫描，在内锈层区域，Cr 峰明显增强，高于钢筋基体的含量，表明在内锈层中出现 Cr 富集现象；继续向外扫描，发现 Fe 含量上升并逐渐稳定，O 含量下降，但有较大波动，Cr 含量明显下降，并低于钢筋基体的含量。因此得出结论，Cr 在内锈层中富集，生成了含 Cr 的腐蚀产物，形成了致密稳定的内锈层。Nachiappan 等[47]研究比较了 MMFX 耐蚀钢筋和普通低碳钢筋腐蚀产物组成异同，钢筋表面腐蚀产物 XRD 分析结果发现，普通低碳钢筋腐蚀产物以 Fe_3O_4、γ-FeOOH 为主，耐蚀钢筋腐蚀产物以 Fe_2O_3、γ-FeOOH 为主，即耐蚀钢筋和普通低碳钢筋腐蚀产物并无多大差异，均以铁的氧化物或氢氧化物。随后钢筋腐蚀产物经化学溶解、过滤、稀释后，以原子吸收光谱法分析其中金属元素组成，结果发现，普通低碳钢筋腐蚀产物金属元素主要为 Fe，耐蚀钢筋腐蚀产物包含 Fe，Cr 和 Mn 等金属元素，其中 Cr 含量达到 5% 以上，说明钢筋锈蚀时，Cr 发生了部分溶解。然而，耐蚀钢筋腐蚀产物 XRD 分析结果并未发现 Cr 的氧化物或氢氧化物。推测其中原因，耐蚀钢筋锈蚀时，在腐蚀产物最内层形成了含 Cr 氧化物，其粘附性更强，不易刮落且含量少，使得取样腐蚀产物进行 XRD 分析时其中含 Cr 氧化物相几可忽略；另外，正是腐蚀产物最内层粘附性强的 Cr 氧化物抑制了腐蚀后期 Fe 的继续溶解，因而耐蚀钢筋外层锈蚀产物含有更多氧化程度更高的 Fe_2O_3，这可印证耐蚀钢筋中 Cr 等合金元素参与了钢筋腐蚀过程。Singh 等[27]通过 XRD 与拉曼光谱法研究了模拟混凝土孔溶液中含 Cr 与 Cu 的低合金钢筋及普通低碳钢筋各自腐蚀产物的组成、结构，得到同 Nachiappan 等[47]基本相似的结果：普通低碳钢筋的锈层以稳定性较差、疏松多孔的 γ-FeOOH 为主，低合金钢筋的锈层主要包含稳定致密的 γ-Fe_2O_3 与 α-FeOOH，未见 Cr 与 Cu 的氧化物或氢氧化物。Hurley[24]通过 XRD 技术分析了添加足够 NaCl 的饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中，普通低碳钢筋、耐蚀钢筋、2101 双相不锈钢钢筋、316LN 奥氏体不锈钢钢筋腐蚀产物组成，发现几种钢筋腐蚀腐蚀产物相基本相同，均以 Fe_2O_3、Fe_3O_4、α-FeOOH、γ-FeOOH 为主，合金钢筋腐蚀产物并未包含 Cr 氧化物或氢氧化物；另外，不论是否去除表面氧化皮，MMFX 耐蚀钢筋腐蚀产物也几乎不变。推测其中原因，钢筋锈蚀时，Fe 优先溶解而 Cr 仍滞留于基体中，添加的耐蚀合金元素并不影响钢筋腐蚀产物组成。由于耐蚀钢筋与普通低碳钢筋腐蚀产物组成基本相似，即使耐蚀钢筋腐蚀产物存在少量 Cr 等的氧化物或氢氧化物，但因其体积膨胀率及比容与 Fe 的相应氧化物或氢氧化物相当[48]（如表 2 所示），因此 Hurley 认为，耐蚀钢筋与普通低碳钢筋腐蚀产物力学性能无异或接近。

综上所述，可以肯定，耐蚀钢筋破钝锈蚀后，其 Cr，Mn 及 Ni 等合金元素参与了腐蚀反应过程，形成了少量相应的合金氧化物或氢氧化物。由于合金元素腐蚀产物紧密粘附钢筋基体且含量很少，使得腐蚀产物取样易产生偏失，耐蚀钢筋合金元素腐蚀产物相常难以捕捉发现。另外，耐蚀钢筋 Cr，Mn 及 Ni 等合金元素的氧化物或氢氧化物与 Fe 的氧化物或氢氧化物密度相当，体积膨胀系数接近，因而“耐蚀钢筋腐蚀产物力学性能与普通低碳钢筋无异或接近”，这一结论只是由理论分析得来，还应通过试验数据拟合进行验证。

5 耐蚀钢筋混凝土耐久性能及服役寿命预测

钢筋锈蚀下混凝土结构耐久性分析，一般只考虑氯盐侵蚀作用而不考虑碳化影响，这是因为相比 Cl^-，CO_2 在混凝土中扩散系数极小（即使对于低密实的 C30 混凝土，当混凝土保护层厚度为 50 mm 时，完全碳化也要 50 a[24]）。当混凝土结构同时遭受氯盐和 CO_2 侵蚀时，氯盐将更早破坏钢筋钝化膜，诱发钢筋锈蚀。因此钢筋混凝土结构服役寿命分析预测，一般是基于 Cl^- 侵蚀作用的钢筋锈蚀模型。

混凝土中钢筋锈蚀过程大体上一般分为两个阶段[49]：诱导期（Initiation stage）和扩展期（Propagation stage）。钢筋锈蚀诱导期即混凝土结构处于氯

表2 合金钢筋可能存在的腐蚀产物密度

Table 2 Density of possible corrosion products of alloy steel

Oxide/ Hydroxide	Density g·cm^{-3}	Oxide/ Hydroxide	Density g·cm^{-3}	Oxide/ Hydroxide	Density g·cm^{-3}	Oxide/ Hydroxide	Density g·cm^{-3}
Fe	7.87	Mn	7.3	Cr	7.15	Ni	8.9
FeO(II)	6	MnO(II)	5.37	Cr_2O_3(III)	6.1	NiO(II)	6.72
Fe_2O_3(III)	5.25	MnO_2(IV)	5.08	Cr_3O_4(II, III)	6.1	$Ni(OH)_2$(II)	4.1
Fe_3O_4(II, III)	5.17	Mn_2O_3(III)	5	Cr_2O_3(III)	5.22	Mo	10.2
FeO(OH)(III)	4.26	Mn_3O_4(II, III)	4.84	CrO_2(IV)	4.89	MoO_2(IV)	6.27
$Fe(OH)_2$(II)	3.4	MnO(OH)(III)	4.3	CrO_3(VI)	2.7	MoO_3(VI)	4.7
$Fe(OH)_3$(III)	3.12	$Mn(OH)_2$(II)	3.26	---	---	---	---

盐环境，外界氯盐侵入混凝土并通过扩散传输达到钢筋附近，钢筋表面Cl^-不断富集，当其浓度超过钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度时，钢筋开始发生锈蚀。钢筋扩展期即钢筋开始发生锈蚀后，随着锈蚀的不断发展，混凝土保护层受膨胀应力作用，损伤逐渐加重，性能逐渐劣化，直至混凝土表面开裂。

钢筋锈蚀下混凝土结构的使用寿命可相应划分为3个阶段[50]，其寿命公式为：

$$t = t_1 + t_2 + t_3 \tag{1}$$

其中，t为混凝土结构的整个服役寿命；t_1为钢筋锈蚀诱导期，指Cl^-侵入混凝土并聚集于钢筋表面达到临界Cl^-浓度引起钢筋去钝时间；t_2为钢筋锈蚀扩展期，指钢筋表面钝化膜破坏开始发生锈蚀到混凝土保护层发生开裂所需时间；t_3为结构失效期，指从混凝土保护层开裂到混凝土结构失效所需要的时间。由于结构失效阶段相比前两阶段所持续时间很短，一般认为混凝土保护层表面出现裂缝是钢筋混凝土构件耐久性达到极限状态的标志之一[51]。因此钢筋锈蚀下混凝土结构的服役寿命可简单划分为钢筋锈蚀诱导期和扩展期[49]，即$t=t_1+t_2$，如图3所示。

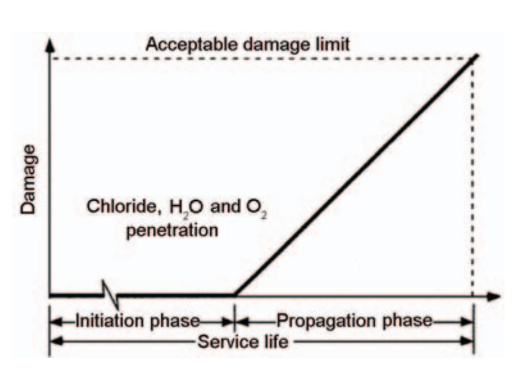


图3 钢筋锈蚀下混凝土结构寿命分析模型

Fig.3 Service life model of corroded concrete structures

5.1 耐蚀钢筋混凝土腐蚀诱导期寿命

钢筋腐蚀诱导期时间长短主要取决于Cl^-的扩散速率和钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度。目前，混凝土中Cl^-的扩散行为及规律，主要依据Fick第二定律[52,53]进行分析，通过Fick第二定律计算混凝土中钢筋附近外来侵入的Cl^-浓度积累达到钢筋锈蚀临界Cl^-浓度所需时间，预测混凝土钢筋锈蚀诱导期寿命。

由于耐蚀钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度高于普通低碳钢筋数倍，混凝土中耐蚀钢筋锈蚀诱导期时间到底多长，引起许多学者的关注。Himiob等[54]利用电阻法测试MMFX耐蚀钢筋和普通低碳钢筋混凝土在海水环境中干湿循环作用下 (试件仅一面保持通畅，每海水浸泡一周，然后干燥一周) 的锈蚀临界Cl^-浓度，分别为5.75和1.99 kg/cm^3。依据Fick扩散定律，计算低渗透性混凝土海水环境中不同深度Cl^-浓度达到钢筋锈蚀临界Cl^-浓度所需时间 (设定混凝土表面Cl^-浓度为14.2 kg/cm^3，Cl^-扩散系数恒定为1.0×10^{-12} m^2/s)，得出分析结果，低渗透性混凝土中耐蚀钢筋、普通低碳钢筋100 a时存在20%破钝风险所需保护层厚度分别为3.5和6.6 cm，表明在较低保护层厚度下耐蚀钢筋有望实现混凝土结构百年寿命设计目标。Hurley[24]利用Fick扩散定律分析计算除冰盐环境下不同锈蚀临界Cl^-浓度的钢筋脱钝锈蚀所需时间，比较了合金钢筋和普通低碳钢筋混凝土腐蚀诱导期寿命。假定侵入扩散的Cl^-全部以自由态存在，Cl^-扩散系数保持恒定为1×10^{-12} m^2/s，混凝土保护层厚度为50 mm (根据除冰盐环境混凝土耐久性设计ACI指导准则)。设定混凝土表面氯盐浓度每年前120 d为$C_{0.1}$=3.5 mol/L，后245 (360~120) d为$C_{0.2}$=0.01 mol/L (模拟混凝土结构每年季节性撒除冰盐的侵蚀环境)。普通低碳钢筋锈蚀临界Cl^-浓设定为以往文献[23,55]报道的上限值即Cl^-/OH^-=0.8。耐蚀钢筋和不锈钢钢筋锈蚀临界Cl^-浓度取饱和$Ca(OH)_2$溶液中所测平均值。不考虑钢筋-混凝土界面区对Cl^-扩

散及损蚀作用的影响，模拟计算结果发现，除冰盐环境下不锈钢钢筋、耐蚀钢筋混凝土腐蚀诱导期寿命分别达到100和30 a以上，而普通低碳钢筋混凝土腐蚀诱导期寿命不到8 a。

不同研究者对耐蚀钢筋混凝土腐蚀诱导期寿命模拟计算结果不一致，这是因为他们求解混凝土中扩散Cl^-浓度时所采用的边界条件不同，分析模型考虑的因素也有差异。事实上，Fick第二定律对混凝土并没有普适意义，因为Fick第二定律是基于一维的半无限大介质，考虑的条件过于简化或理想化，运用该定律建立混凝土氯离子扩散模型基于过多的简单假设，依此进行的混凝土结构长期服役寿命预测已较大偏离实际[56,57]。对Fick第二定律进行修正，提出满足混凝土实际条件的氯离子扩散模型，这是至今仍未得到较好解决的问题，在此不予详述。

此外，由于混凝土中钢筋锈蚀临界Cl^-浓度测试值离散性太大，可重复性低，且混凝土中耐蚀钢筋自然腐蚀时间长，目前耐蚀钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度多套用模拟混凝土孔溶液中所测值。然而，实际情况下，由于钢筋-混凝土界面区的存在，相比模拟混凝土孔溶液，混凝土中钢筋锈蚀发生过程有着许多不同：(1) 界面区氢氧化钙层的护筋作用。类似于混凝土骨料的边壁效应，水泥水化后生成的氢氧化钙易富集在钢筋周围，形成氢氧化钙保护层，该保护层不仅抑制了钢筋附近孔溶液pH值下降，还能作为一道屏障延缓Cl^-侵蚀钢筋基体[58,59]，而模拟混凝土孔溶液中钢筋表面无$Ca(OH)_2$保护层；(2) 钢筋-混凝土界面区缺陷的影响。由于混凝土材料自身固有特性和制作工艺，钢筋-混凝土界面区不可避免存在较多毛细孔和微裂缝，成为结构疏松的“多孔区”，界面区这些缺陷及不均匀性会促进钢筋点蚀发生[60,61]。而模拟混凝土孔溶液中钢筋-溶液界面相对均匀，不存在明显缺陷；(3) 界面区C-S-H凝胶的护筋效应。已有研究[59,62,63]表明，钢筋附近C-S-H凝胶有利于增强钢筋钝化，更好保护钢筋基体。而在模拟混凝土孔溶液中，未考虑C-S-H凝胶对钢筋钝化与腐蚀行为的影响作用。上述这些因素必定使得混凝土中钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度与模拟混凝土孔溶液中有很大差别，以模拟混凝土孔溶液中钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度推算混凝土中钢筋锈蚀诱发阶段时间，显然不准确。

5.2 耐蚀钢筋混凝土腐蚀扩展期寿命

混凝土中钢筋破钝发生锈蚀后，钢筋锈蚀进入扩展阶段直至混凝土保护层表面出现裂缝 (即标志混凝土开始需要进行维修加固)。研究钢筋锈蚀扩展期，对于弄清钢筋锈蚀后结构损伤劣化过程及性能评估至关重要。国内外对钢筋锈蚀诱导期的研究已取得大量成果，并达成初步共识，而对钢筋锈蚀扩展期的研究并不多见，且存在很多争议，迄今为止尚未建立成熟的理论体系。钢筋锈蚀下混凝土表面开裂时间长短主要取决于钢筋锈蚀速率、混凝土自身状况及钢筋表面锈蚀产物的力学性能等诸多因素[64]。由于耐蚀钢筋和普通低碳钢筋锈蚀产物力学性能基本相当，评估耐蚀钢筋混凝土结构锈胀开裂时间，其腐蚀产物影响无需特别考虑，可参照借鉴过去普通低碳钢筋混凝土结构锈胀开裂分析方法。

国内外许多学者提出了计算钢筋锈蚀扩展阶段混凝土结构寿命的预测模型，这些模型大多数基于钢筋均匀腐蚀、混凝土保护层为均质弹性体的假定。Bazant[65]最早提出了基于钢筋腐蚀速率、混凝土保护层厚度及力学性能的混凝土结构锈胀开裂寿命预测简化模型。该模型假设钢筋圆周表面各处均匀腐蚀，因此可不考虑腐蚀钢筋长度，将三维腐蚀钢筋-混凝土整体简化为钢筋任意截面下的二维平面物象体系 (如图4a所示)，同时假定钢筋腐蚀产物全部受形变约束而产生膨胀应力，即不考虑腐蚀产物填充钢筋-混凝土界面区及混凝土基体孔隙。鉴于这一模型的许多假定并不合理，后来许多学者对该模型作了修正，包括考虑填充钢筋-混凝土界面区及混凝土基体孔隙的部分腐蚀产物[66]、钢筋圆周各处并非均匀腐蚀[67] (钢筋靠近混凝土外表面的区域部分优先受外界侵入的Cl^-损蚀，因而更早发生锈蚀，钢筋名义半径呈半椭圆形分布，如图4b所示)、计算钢筋锈蚀深度的同时考虑钢筋锈蚀长度[68] (随着钢筋锈蚀长度增加，混凝土开裂的临界钢筋锈蚀深度减小)。

至今为止，混凝土结构锈胀开裂问题已有大量研究，包括实验研究，数值模拟和理论分析等研究方法，为研究混凝土开裂和钢筋锈蚀深度之间的相互关系提供了坚实的理论基础和丰富的实验论证。目前耐蚀钢筋混凝土结构腐蚀扩展期寿命的评估研究尚不多见，基本仍是套用过去基于普通低碳钢筋的分析预测模型。Mohamed[17]利用线性极化法测定了模拟混凝土孔溶液中MMFX耐蚀钢筋和普通低碳钢筋在不同Cl^-浓度 (超过锈蚀临界Cl^-浓度) 下的腐蚀电流，通过数据拟合得到该两种钢筋腐蚀电流与其表面Cl^-浓度的函数关系，同时借助法拉第定律由腐蚀电流密度推算得到钢筋锈蚀速率，结合Fick扩散定律计算不同时间钢筋表面Cl^-浓度 (设定混凝土保护层厚度为50 mm，Cl^-扩散系数恒定为9.4×10^{-12} m^2/s)，进而获得钢筋腐蚀速率与时间的函

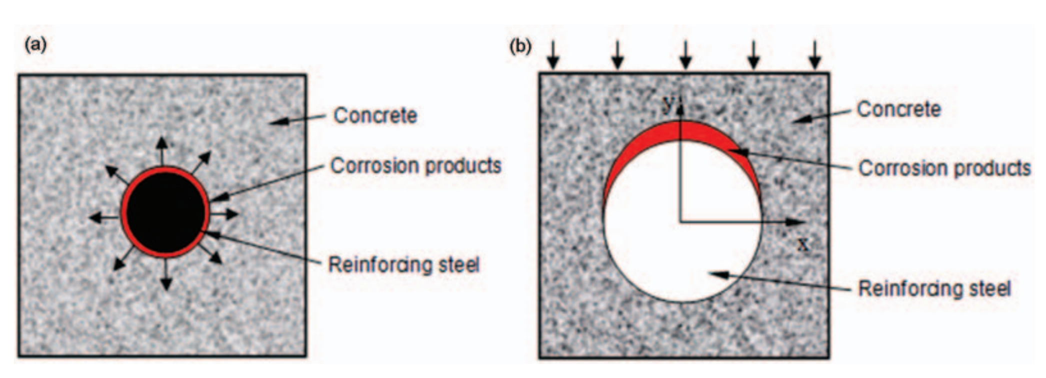


图4 钢筋均匀和非均匀腐蚀

Fig.4 Uniform (a) and nonuniform (b) corrosion of reinforcing steel

数关系，通过钢筋腐蚀速率—时间曲线估算不同时间钢筋的锈蚀深度。综合过去文献混凝土锈胀开裂临界钢筋锈蚀深度分析计算模型及结果[64]，设定混凝土表面开裂的临界钢筋锈蚀深度平均值为50 μm，计算结果发现，耐蚀钢筋代替普通低碳钢筋，若混凝土表面Cl^-浓度为0.25 mol/L时，将使混凝土结构寿命延长10~30 a，若混凝土表面Cl^-浓度为0.1 mol/L时，将使混凝土结构寿命延长55 a。Darwin等[69]根据MMFX钢筋锈蚀的临界Cl^-浓度及锈蚀后腐蚀扩展速率，依据Fick第二定律和基于混凝土锈胀开裂的厚壁圆筒模型，推算耐蚀钢筋混凝土结构首次维修的寿命是52 a。基于过去现场勘察统计结果，ECR桥面板结构首次维修的平均寿命是40 a，使用耐蚀钢筋比环氧涂层钢筋可延长混凝土结构12 a寿命，因此使用耐蚀钢筋相比环氧涂层钢筋可明显降低结构维修成本，更加经济。

各研究者经过不断修正提出的更加完善的钢筋锈蚀扩展期寿命分析模型，对于普通低碳钢筋可能符合实际，但对于耐蚀钢筋未必适用，因为耐蚀钢筋破钝后将主要发生点蚀，难以形成大面积的宏观均匀腐蚀。耐蚀钢筋腐蚀发生于局部，腐蚀区域面积相对整个钢筋很小，因此混凝土表面开裂时耐蚀钢筋临界锈蚀深度必然很大。准确预测耐蚀钢筋锈蚀扩展阶段混凝土结构寿命，提出切合实际的分析计算模型，必须基于耐蚀钢筋锈蚀行为特点，既要考虑耐蚀钢筋腐蚀非均匀性，又要考虑耐蚀钢筋不同坑蚀区域的横向长度。目前这二者兼顾的混凝土锈胀开裂临界钢筋锈蚀深度计算模型并未见诸报道。

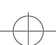
6 结语和展望

目前，耐蚀钢筋锈蚀研究仍处于实验探索阶段，尚未形成系统的理论成果和可供实施的技术。关于耐蚀钢筋耐蚀性评估及其混凝土结构寿命预测等研究领域，许多问题尚需深人细致的研究。

耐蚀钢筋钝化行为和腐蚀行为研究仍缺乏详实的科学事实数据，包括耐蚀钢筋钝化过程不同时间钝化效果的表征及评价、不同钝化时间下耐蚀钢筋钝化膜组成、结构及电化学性能的变化、阴极钝化膜抑制腐蚀扩展的微观机制、腐蚀后期内锈层腐蚀产物确切组成等等。要清晰明确耐蚀钢筋的耐蚀机理，必须详细严密研究这些问题，而非只是流于类比不锈钢钢筋相似研究结果进行推测。

以往钢筋锈蚀研究都是围绕传统普通低碳钢筋开展进行，至今已形成一套成熟完善的理论体系和研究方法，为研究低合金耐蚀钢筋锈蚀问题提供了方法借鉴和理论基础，但耐蚀钢筋锈蚀研究不可照搬过去研究普通低碳钢筋所用方法和理论模型，必须结合自身特征，主要体现在耐蚀钢筋锈蚀以点蚀为主，腐蚀作用发生于局部微小区域，很难发生大面积的宏观均匀腐蚀，钢筋表面绝大部分区域仍保持钝态，阳极面积只是整个电极面积的极小一部分。因此大多已有传统研究方法并不能准确监测耐蚀钢筋脱钝锈蚀起点，要得到耐蚀钢筋锈蚀确切可靠的临界Cl^-浓度，必须采用适合耐蚀钢筋腐蚀形态特点的测试方法。另外，分析预测耐蚀钢筋混凝土结构寿命时，一方面要充分考虑钢筋-混凝土界面区组成结构对腐蚀诱发和扩展的影响，另一方面，基于耐蚀钢筋腐蚀以局部点蚀为主的特点，分析混凝土表面开裂时耐蚀钢筋临界锈蚀量，不可假定钢筋全面腐蚀而任意选取单位长度对象作为典型考察单元，必须将钢筋锈蚀深度和锈蚀长度二者同时兼顾，才可能较准确预测耐蚀钢筋混凝土腐蚀扩展阶段寿命。

目前，低合金耐蚀钢筋是否可保证混凝土结构百年服役寿命，仍缺乏严格论证的可行性分析，但已开展的试验探索研究已展示了其广阔优越性。改变钢筋基体成分，开发钢筋替代材料，从根本上解决钢筋锈蚀问题，已成为今后混凝土结构耐久性提升技术的发展趋势。耐蚀钢筋通过优化合金元素组成和金相结构，具有高耐蚀性的同时又可保证经济成本



在可接受范围，在满足重大土木基础设施高耐久性要求上有很大潜力。

参考文献

[1] Mehta P K. Concrete durability-fifty year's progress [R]. Proceeding Second International Conference on Concrete Durability, ACI SP126-1, Detroit: American Concrete Institution, 1991: 1

[2] 龚洛书. 混凝土的耐久性及其防护修补 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990: 119

[3] 王兆, 杨锐. 钢筋混凝土在海洋环境下的耐久性探索 [J]. 混凝土, 2008, 3: 42

[4] Lambert P. Cathodic protection of reinforced concrete structures [J]. Anti-Corros. Methods Mater., 1995, 30(1): 8

[5] Hong D H, Fan W G, Luo D K, et al. Study and application of impressed current cathodic protection technique for atmospherically exposed salt-contaminated reinforced structures [J]. ACI Mater. J., 1993, 90(1): 3

[6] Berke N S, Hicks M C. Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor [J]. Cem. Concr. Compos., 2004, 26(3): 191

[7] Stratmnn M. The investigation of corrosion properties of metals [J]. Corros. Sci., 1987, 27: 863

[8] Clemena G G, Virmani Y P. Comparing the chloride resistances of reinforcing bars: Evaluating new, economical metallic reinforcement for its ability to withstand high salt concentrations [J]. Concr. Int., 2004, 26(11): 39

[9] Moreno F P, Scully J R, Sharp S R. Literature review of commercially available alloys that have potential as low-cost, corrosion-resistant concrete reinforcement [J]. Corrosion, 2010, 66(8): 1

[10] Akhoondan M, Sagüés A A. Cathodic behavior of ~9% Cr steel reinforcement in concrete [J]. Corrosion, 2011, 11010-1

[11] Huet B, Hostis V L, Miserque F, et al. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution [J]. Electrochim. Acta, 2005, 51(1): 172

[12] Moreno M S, Takenouti H, García-jareno J J, et al. A theoretical approach of impedance spectroscopy during the passivation of steel in alkaline media [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 7222

[13] Hakiki N E, Montemor M F, Ferreira M G S, et al. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2000, 2(4): 687

[14] Luo H, Dong C F, Xiao K, et al. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 258(1): 631

[15] Freire L, Carmezim M J, Ferreira M G S, et al. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(21): 6174

[16] Mancio M, Kusinski G, Monteiro P J M, et al. Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of 9%Cr microcomposite steel in highly alkaline environments [J]. J. ASTM Int., 2009, 6(5): 1

[17] Mohamed N. Comparative study of the corrosion behaviour of conventional carbon steel and corrosion resistant reinforcing bars [D]. Saskatoon: University of Saskatchewan, 2009

[18] Mohamed N, Boulfiza M, Evitts R. Corrosion of carbon steel and corrosion-resistant rebars in concrete structures under chloride ion attack [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2013, 22(3): 787

[19] Tae S H, Ujiro T. Corrosion resistance of Cr-bearing rebar in simulated concrete pore solutions [J]. ISIJ Int., 2007, 47(9): 1324

[20] Moreno M, Morris W, Alvarez M G, et al. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content [J]. Corros. Sci., 2004, 46(11): 2681

[21] Macdonald D D, Biaggio S R, Song H. Steady-state passive films interfacial kinetic effects and diagnostic criteria [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(1): 170

[22] Poursaee A, Hansson C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution [J]. Cem. Concr. Res., 2007, 37(7): 1127

[23] Li L, Sagüés A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-open-circuit immersion tests [J]. Corrosion, 2001, 57(1): 19

[24] Hurley M F. Corrosion initiation and propagation behavior of corrosion-resistant concrete reinforcing materials [D]. Charlottesville: University of Virginia, 2007

[25] Trejo D, Pillai R. Accelerated chloride threshold testing-Part II: Corrosion-resistant reinforcement [J]. ACI Mater. J., 2004, 101(1): 57

[26] Sagüés A A, Sannakaisa V, Patrik S. Oxygen reduction on passive steel and Cr rich alloys for concrete reinforcement [A]. The 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers [C]. Paris, France: 2005: 305

[27] Singh J K, Singh D D N. The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 129

[28] 施锦杰. 混凝土模拟液中低合金耐蚀钢筋的腐蚀行为与耐蚀机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2013

[29] Gong L, Darwin D, Browning J P, et al. Evaluation of mechanical and corrosion properties of MMFX reinforcing steel for concrete [R]. Kansas, 2004

[30] Ji J X. Corrosion resistance of micro-composite and duplex stainless steels for reinforced concrete bridge decks [D]. Lawrence: University of Kansas, 2006

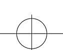
[31] Hurley M F, Scully J R. Threshold chloride concentrations of selected corrosion-resistant rebar materials compared to carbon steel [J]. Corrosion, 2006, 62(10): 892

[32] Ghods P, Isgor O B, Mcrae G A, et al. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions [J]. Corros. Sci., 2010, 52(5): 1649

[33] Gallo G E. Investigation of magnetic sensing system for in-place corrosion characterization in metals [D]. Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010

[34] John S P, Gonzalo E G, Patrick L C. Corrosion monitoring of metals through magnetic sensing [R]. Nantes, 2009

[35] Alonso C, Andrade C, Castellote M, et al. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar [J]. Cem. Concr. Res., 2000, 30(7): 1047



[36] Mammoliti L T, Brown L C, Hansson C M, et al. The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions [J]. Cem. Concr. Res., 1996, 26(4): 545

[37] Li L F, Peter C, Mathieu D, et al. Mechanism of single and multiple step pickling of 304 stainless steel in acid electrolytes [J]. Corros. Sci., 2005, 47(5): 1307

[38] Stott F, Wei F I. High temperature oxidation of commercial austenitic stainless steels [J]. Mater. Sci. Technol., 1989, 5(11): 1140

[39] ASTM A380/A380M-13. Standard practice for cleaning, descaling, and passivation of stainless steel parts, equipment, and systems [S]

[40] Mahallati E, Saremi M. An assessment on the mill scale effects on the electrochemical characteristics of steel bars in concrete under DC-polarization [J]. Cem. Concr. Res., 2006, 36(5): 1324

[41] Mohammed T U, Hamada H. Corrosion of steel bars in concrete with various steel surface conditions [J]. ACI Mater. J., 2006, 103 (4): 233

[42] Pillai R G, Trejo D. Surface condition effects on critical chloride threshold of steel reinforcement [J]. ACI Mater. J., 2005, 102(2): 103

[43] Ghods P, Isgor O B, Mcrae G A, et al. Microscopic investigation of mill scale and its proposed effect on the variability of chloride-induced depassivation of carbon steel rebar [J]. Corros. Sci., 2011, 53(3): 946

[44] Dong C F, Xue H B, Li X G, et al. Electrochemical corrosion behavior of hot-rolled steel under oxide scale in chloride solution [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(7): 4223

[45] Zhou X L, Zhu M, Hua X Z, et al. Effects of oxide scale on corrosion performance of SS400 hot rolled strip [J]. Mater. Sci. Technol., 2012, 32(2): 114

[46] Manera M, Vennesland O, Bertolini L. Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume [J]. Corros. Sci., 2008, 50(2): 554

[47] Nachiappan V, Cho E H. Corrosion of high chromium and conventional steels embedded in concrete [J]. J. Perform. Constr. Facil., 2005, 19(4): 56

[48] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics: Properties of Inorganic Compounds [M]. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005: 111

[49] Tuutti K. Service life of structures with regard to corrosion of embedded steel [A]. Performance of Concrete in Marine Environment [C]. ACI 5P-65, Detroit: American Concrete Institute, 1980: 223

[50] Li C Q. Reliability based service life prediction of corrosion affected concrete structures [J]. J. Struct. Eng., 2004, 130(10): 1570

[51] Bhargava K, Ghosh A K, Mori Y, et al. Analytical model for time to cover cracking in RC structures due to rebar corrosion [J]. Nucl. Eng. Des., 2006, 236(11): 1123

[52] Collepardi M, Marcialis A, Turrizzani R. The kinetics of penetration of chloride ions into the concrete [J]. II Cemento, 1970, 67 (4) :157

[53] Collepardi M, Marcialis A, Turrizzani R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55(10): 534

[54] Himiob R J. Evaluation of corrosion resistant ferrous-alloys in chloride contaminated concrete [D]. Florida: Florida Atlantic University, 2007

[55] Alonso C, Andrade C, Castellote M, et al. Chloride and threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar [J]. Cem. Concr. Res., 2000, 30(7): 1047

[56] 余红发. 盐湖地区高性能混凝土的耐久性、机理与使用寿命预测方法 [D]. 南京: 东南大学, 2004

[57] Marchand J, Samson E. Predicting the service-life of concrete structures-limitations of simplified models [J]. Cem. Concr. Compos., 2009, 31(8): 515

[58] Glass G K. The influence of the steel-concrete interface on the risk of chloride induced corrosion [R]. London, 1999

[59] Page C L. Initiation of chloride-induced corrosion of steel in concrete: role of the interfacial zone [J]. Mater. Corros., 2009, 60(8): 586

[60] Mohammed T U, Otsuki N, Hisada M. Corrosion of steel bars with respect to orientation in concrete [J]. ACI Mater. J., 1999, 96(2): 154

[61] Soylev T A, Francois R. Quality of steel-concrete interface and corrosion of reinforcing steel [J]. Cem. Concr. Res., 2003, 33(9): 1407

[62] Girciene O, Amanauskas R, Gudaviciute L, et al. Inhibition effect of sodium nitrite and silicate on carbon steel corrosion in chloride-contaminated alkaline solutions [J]. Corrosion, 2011, 67(12): 1250-01-1

[63] Tang Y M, Miao Y F, Zuo Y, et al. Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 30: 252

[64] Liu Y. Modeling the time-to-corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures [D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996

[65] Bazant Z P. Physical model for steel corrosion in sea structures [J]. J. Struct. Div., ASCE, 1979, 105(6): 1155

[66] Liu Y, Weyers R E. Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures [J]. ACI Mater. J., 1998, 95(6): 675

[67] Liu Y, Li Y. Mechanistic model and numerical analysis for corrosion damage of reinforced concrete structures [J]. Int. J. Fract., 2004, 26(1): 71

[68] Torres-acosta A A, Sagues A A. Concrete cover cracking with localized corrosion of reinforcing steel [R]. Proceedings from the Fifth CANMET/ACI Conference, Barcelona, SP193-36, Spain: American Concrete Institution, 2000: 591

[69] Darwin D, Browning J, Nguyen T V, et al. Mechanical and corrosion properties of a high-strength, high chromium reinforcing steel for concrete [R]. Transportation Research Board of the National Academics, SD2001-05-F, Lawrence: Transportation Research Board of the National Academics, 2002: 1

